



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 492 366 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 91121622.4

⑤ Int. Cl.⁵: **C07D 215/28, A01N 25/32,
C07F 7/18**

⑫ Anmeldetag: 17.12.91

⑬ Priorität: 21.12.90 DE 4041121

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

⑮ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

⑰ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑱ Erfinder: **Schütze, Rainer, Dr.**
Am Flachsland 54
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: **Löher, Heinz-Josef, Dr.**
Ahornweg 14
W-6237 Liederbach(DE)
Erfinder: **Ziemer, Frank, Dr.**
Gerlachstrasse 30
W-6230 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**
Doorner Strasse 53d
W-6450 Hanau(DE)
Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**
Eichenweg 26
W-6239 Eppstein/Taunus(DE)

⑳ Neue 5-Chlorchinolin-8-oxyalkancarbonsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Antidots von Herbiziden.

㉑ Die Erfindung betrifft Herbizid-Safener der in Anspruch 1 gezeigten Formel I, worin R¹, R² H oder (C₁-C₄)-Alkyl, X O oder S oder NR⁴, wobei R⁴ H, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, A (C₁-C₆)-Alkyl, (C₄-C₈)-Alkenyl, (C₄-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₃-C₈)-Cycloalkenyl,

R³ (C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, R⁵ R⁶ R⁷ Si-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-O-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₆)-Alkinyloxycarbonyl, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, R⁵ R⁶ C = N-O-CO-, R⁵ R⁶ C = N-O-, R⁵ R⁶ N-O-, R⁵ R⁶ C = N-, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl, ein Rest der Formel R⁸ O-CH(OR⁹)- oder R⁸ O-CH(OR⁹)-(CH₂)_n-O-, worin n 0,1 oder 2 bedeutet, oder ein Alkoxy-Rest der Formel R⁸ O-CHR¹⁰-CH(OR⁹)-(C₁-C₄)-alkoxy, (subst.) (C₁-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkylcarbonylamino, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkylcarbonylamino, Aminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Dialkylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonylamino, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonylamino oder (C₁-C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylthio, (C₃-C₆)-Alkylthio,

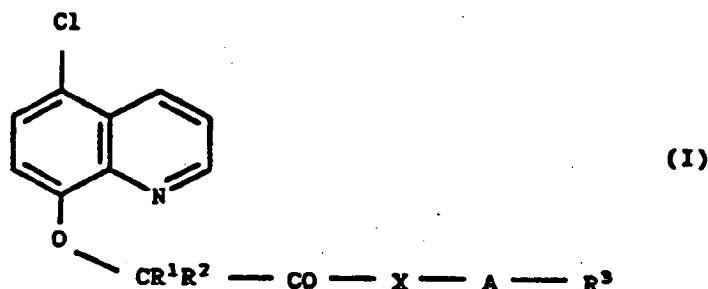
R⁵, R⁶, R⁷ H, (C₁-C₄)-Alkyl oder (subst.) Phenyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen (subst.) Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, R⁸, R⁹ (C₁-C₄)-Alkyl oder R⁸ und R⁹ zusammen eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkylbrücke und R¹⁰ H oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten.

EP 0 492 366 A2

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, speziell der Antidote oder Safener zum Schützen von Kultur-Pflanzen gegen unerwünschte Nebenwirkungen von Herbiziden.

Es ist bereits bekannt, Verbindungen aus der Reihe der Chinolinoxyalkancarbonsäurederivate als Antidote oder Safener zusammen mit Herbiziden einzusetzen (siehe z. B. EP-A-94 349 (US-A-4,902,340), EP-A-191 736 (US-4,881,966), EP-A-0159287 (US-A-4,851,031), DE-A-25 46 845, EP-A-159 290). Jedoch zeigte sich, daß die bekannten Verbindungen anwendungstechnische Nachteile haben, beispielsweise zu geringe Safener-Wirkung aufweisen oder die Wirkung der Herbizide gegen Schadpflanzen in unerwünschter Weise vermindern.

Gegenstand der Erfindung sind neue 5-Chlorchinolin-8-oxyalkancarbonsäurederivate der Formel I,



worin

R¹, R²

unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, und

X

ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder NR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, vorzugsweise O, NH oder NCH₃, insbesondere O,

A

(C₁-C₆)-Alkyl, (C₄-C₈)-Alkenyl, (C₄-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₃-C₈)-Cycloalkenyl,

R³

(C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵ R⁶ R⁷ Si-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-O-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₆)-Alkinyloxycarbonyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- bzw. mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵ R⁶ C = N-O-CO-, R⁵ R⁶ C = N-O-, R⁵ R⁶ N-O-, R⁵ R⁶ C = N-, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl, ein Rest der Formel R⁸ O-CH(OR⁹)- oder R⁸ O-CH(OR⁹)-(CH₂)ₙ-O-, worin n 0,1 oder 2 bedeutet, oder ein Alkoxy-Rest der Formel R⁸ O-CHR¹⁰-CH(OR⁹)-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonyloxy, worin Alkyl unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkylcarbonylamino, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₄)-alkylcarbonylamino, wobei Phenyl in den letztgenannten drei Resten jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, Aminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Dialkylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxyaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl oder (C₁-C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylthio oder (C₃-C₆)-Alkylthio,

R⁵, R⁶, R⁷

unabhängig voneinander H, (C₁-C₄)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, der unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist,

R⁸, R⁹

unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder R⁸ und R⁹ zusammen eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkylbrücke und

R¹⁰ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl
bedeuten.

In den Formeln sind Alkyl, Alkenyl und Alkynyl geradkettig oder verzweigt; entsprechendes gilt für substituierte Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste wie Haloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy-carbonyl etc.; Alkyl bedeutet z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, t- und 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en und 1-Methyl-but-2-en; Alkynyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in; Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, besonders Fluor oder Chlor; Haloalkyl, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃; gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z. B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Manche Verbindungen der Formel I enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel I nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel I umfaßt. Die reinen oder angereicherten Stereoisomeren können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten werden oder auch durch stereoselektive Reaktionen aus stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden. Die genannten Stereoisomeren in reiner Form als auch ihre Gemische sind somit Gegenstand dieser Erfindung.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin

R³ (C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkynyloxy, Phenyl-(C₁-C₂)-alkoxy, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkyl und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵R⁶R⁷Si-, R⁵R⁶R⁷Si-O-, R⁵R⁶R⁷Si-(C₁-C₂)-alkoxy, (C₃-C₄)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₄)-Alkynyloxycarbonyl, Phenyl-(C₁-C₂)-alkoxycarbonyl, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- bzw. mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkyl oder (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵R⁶C=N-O-CO-, R⁵R⁶C=N-O-, R⁵R⁶N-O-, R⁵R⁶C=N-, (C₂-C₄)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₄)-Alkynylcarbonyl 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl, R⁸O-CH(OR⁹)-(C₁-C₅)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyloxy, (C₃-C₄)-Alkenylcarbonyloxy, (C₃-C₄)-Alkynylcarbonyloxy, (C₁-C₄)-Alkylcarbonylamino, (C₃-C₄)-Alkenylcarbonylamino, (C₃-C₄)-Alkynylcarbonylamino, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₂)-alkylcarbonylamino, wobei Phenyl in den drei letztgenannten Resten gegebenenfalls substituiert ist, (C₁-C₄)-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄)-alkylaminocarbonyl, (C₃-C₄)-Alkenylaminocarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₄)-Alkenylthio, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁-C₄)-Alkylaminocarbonylaminoo oder ein Rest der Formel -O-CH₂-CH(OR')-CH₂-OR', worin die R' zusammen für die divalente Gruppe CH₂, CHCH₃ oder C(CH₃)₂ stehen,

R⁵, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander H oder (C₁-C₂)-Alkyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen und

R⁸, R⁹ unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl.
bedeuten.

Vorzugsweise ist

R³ (C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkynyloxy, Benzyloxy, Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Trimethylsilylmethoxy, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₄)-Alkynyloxycarbonyl oder R⁵R⁶C=N-O-, wobei R⁵ und R⁶ in dem letztgenannten Rest unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl oder zusammen mit dem verbindenden C-Atom Cyclopentyliden oder Cyclohexyliden bedeutet.

Vorzugsweise ist

A (C₁-C₄)-Alkylen oder (C₄-C₆)-Alkenylen, insbesondere CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, C(CH₃)₂CH₂, CH(CH₃)CH(CH₃).

Besonders bevorzugt bedeutet die Gruppe

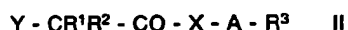
-A-R³ (C₃-C₄)-Alkenyloxy-(C₂-C₄)-alkyl, (C₃-C₄)-Alkynyloxy-(C₂-C₄)-alkyl, Benzyloxy-(C₂-C₄)-alkyl, Trimethylsilyl-(C₁-C₄)-alkyl, -(C₂-C₄)-alkenyl oder -(C₂-C₄)-alkynyl, Triethylsilyl-(C₁-C₄)-alkyl,

-(C₂-C₄)-alkenyl oder -(C₂-C₄)-alkinyl, Trimethylsilylmethoxy-(C₂-C₄)-alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyloxycarbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₄)-Alkinyloxycarbonyl-(C₁-C₄)-alkyl oder R⁵R⁶C=N-O-(C₂-C₄)-alkyl, wobei R⁵ und R⁶ in dem letztgenannten Rest unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl oder zusammen mit dem verbindenden C-Atom Cyclopentyliden oder Cyclohexyliden bedeutet.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, worin die Gruppe der Formel -A-R³ 2-(Allyloxy)-ethyl, 3-(Allyloxy)-n-propyl, 4-(Allyloxy)-n-butyl, 2-(Allyloxy)-1-methyl-ethyl, 2-(2-Methylprop-2-en-1-yl)-ethyl, 2-(Propargyloxy)-ethyl, 2-(Propargyloxy)-1-methyl-ethyl, 3-Propargyloxy-propyl, 4-Propargyloxybutyl, 2-Benzoyloxy-ethyl, Allyloxycarbonylmethyl, 1-(Allyloxycarbonyl)-1-ethyl, 1-(Allyloxycarbonyl)-1,1-dimethylmethyl, Propargyloxycarbonylmethyl, 1-(Propargyloxycarbonyl)-1-ethyl, 3-Trimethylsilyl-prop-2-en-1-yl, 3-Trimethylsilyl-prop-2-in-1-yl, 3-Trimethylsilyl-1-methyl-prop-2-in-1-yl, 3-Trimethylsilyl-1,1-dimethyl-prop-2-in-1-yl, Trimethylsilylmethoxycarbonylmethyl, Trimethylsilylmethoxyethyl, Trimethylsiloxyethyl, Cyclohexylidenaminoxy-ethyl oder -1-(methyl)-ethyl, Cyclopentylidenaminoxyethyl oder -1-(methyl)-ethyl, 2-Propylidenaminoxy-ethyl oder -1-(methyl)-ethyl, 3-Pentylidenaminoxy-ethyl oder -1-(methyl)-ethyl, 2-Propylidenaminooxycarbonylmethyl oder (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methyl bedeutet.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 5-Chlor-8-hydroxychinolin mit einem Alkancarbonsäurederivat der Formel II,



worin

Y eine Abgangsgruppe, wie z.B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl, bedeutet und

R¹, R², R³, X und A wie bei der genannten Formel I definiert sind, oder

b) 5-Chlorchinolin-8-oxy-alkancarbonsäuren der Formel I, worin -X-A-R³ durch Hydroxy ersetzt ist, mit Alkoholen, Mercaptanen oder Aminen der Formel



wobei X, A und R³ wie bei Formel I definiert sind, umgesetzt.

Die in Variante b) eingesetzten 5-Chlorchinolin-8-oxy-alkancarbonsäuren erhält man beispielsweise aus dem Ethylester, der nach Variante a) hergestellt werden kann, durch alkalische Hydrolyse.

Die Umsetzung der Verbindung II mit 5-Chlor-8-hydroxychinolin nach Variante a) wird vorzugsweise in dipolar aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylformamid, bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen 80 und 120 °C, in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten wie z.B. Kaliumcarbonat, durchgeführt.

Die Umsetzung nach Variante b) erfolgt vorzugsweise in dipolar aprotischen Lösungsmitteln insbesondere Ethern, wie z.B. Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, oder Halogenkohlenwasserstoffen, wie z.B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, in Gegenwart eines die Carboxylgruppe in ein aktiviertes Derivat überführendes Reagenz, wie z.B. Thionylchlorid, N,N'-Carbonyldiimidazol oder Dicyclohexylcarbodiimid, bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, insbesondere bei Rückflußtemperatur.

5-Chlor-8-hydroxychinolin ist kommerziell erhältlich. Die Bromalkancarbonsäurederivate der Formel II sind nach in der Literatur bekannten Verfahren aus Bromalkancarbonsäurechloriden und Verbindungen der Formel H-X-A-R³, wobei X, A und R³ wie in Formel I definiert sind, herstellbar. Alkohole, Mercaptane oder Amine der Formel H-X-A-R³ sind, sofern sie nicht ebenfalls kommerziell erhältlich sind, nach literaturbekannten Verfahren zugänglich; siehe z.B. Helv. Chim. Acta 67, Seite 1470 ff. (1984); J. Am. Chem. Soc. 71, Seiten 1152 ff. (1949); J. Am. Chem. Soc. 60, Seiten 1472 ff. (1938); US-A-3 123 639; EP-A-52 798.

Verbindungen der Formel I reduzieren oder unterbinden phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, die beim Einsatz der Herbizide in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, und können deshalb in üblicher Weise als Antidote oder Safener bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können zusammen mit herbiziden Wirkstoffen oder in beliebiger Reihenfolge ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Herbizide bei Kulturpflanzen zu reduzieren oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser

Herbizide gegen Schädipflanzen zu beeinträchtigen.

Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden. Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen mittels Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte

5 Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone sowie Sulfonylharnstoffe. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester und -salze, Sulfonylharnstoffe und Imidazolinone.

10 Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroarylphenoxy-carbonsäure-(C₁-C₄)alkyl-, (C₂-C₄)alkenyl- und (C₃-C₄)alkinylester wie

A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z.B.

15 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2601548),

2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

20 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-2417487),

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

25 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifopbutyl),

30 A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10,61 (1985)),

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure, -methylester, -tetrahydrofurfuryl-, und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Propaquizafop u. verschiedenste Ester),

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxapropethyl),

2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (s. DE-A-2640730).

B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Alkyl, Alkoxyaminocarbonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino.

45 Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),

50 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl)

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl)

55 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl),

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613),

B4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

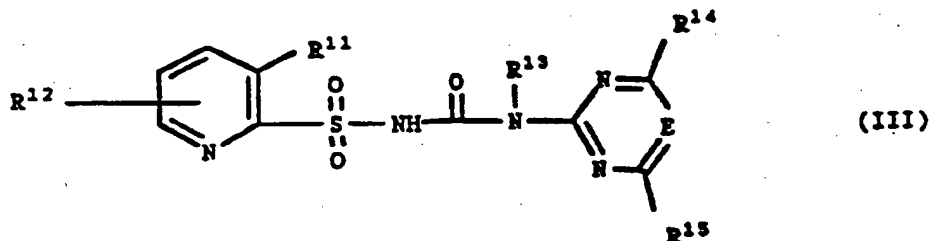
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-0131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990)),

B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX-E 9636, s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1989, S. 23 ff.),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in WO 91/10660 und der deutschen Patentanmeldung P 4030577.5 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel III oder deren Salze,



worin

E CH oder N vorzugsweise CH,

R¹¹ Iod oder NR¹⁶R¹⁷,

R¹² H, Halogen, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Haloalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, (C₁-C₃-Alkoxy)-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino, C₁-C₃-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^aR^b oder CO-NR^aR^b, insbesondere H unabhängig voneinander H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkenyl, C₁-C₃-Alkynyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

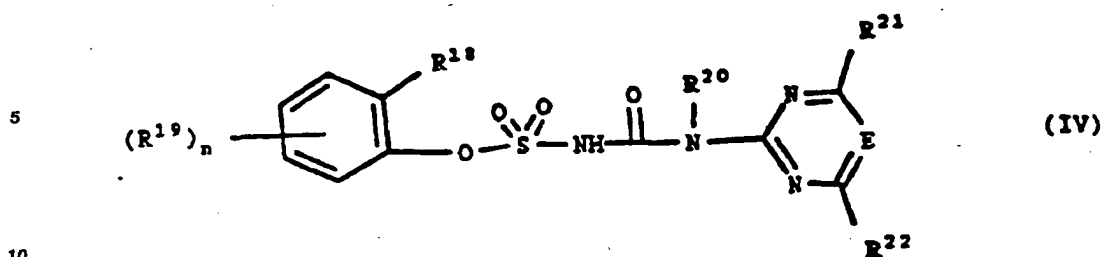
R¹³ H oder CH₃,

R¹⁴ Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, vorzugsweise CF₃, C₁-C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁵ C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder C₁-C₂-Alkoxy, und

R¹⁶ C₁-C₄-Alkyl und R¹⁷ C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder R¹⁶ und R¹⁷ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂ bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)sulfonylharnstoff,

B6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel IV oder deren Salze,



worin

- 15 E CH oder N, vorzugsweise CH,
 R¹⁸ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,
 R¹⁹ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder (C₁-C₃-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,
 n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,
 R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl,
 20 R²¹, R²² unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy oder (C₁-C₂-Alkoxy)-C₁-C₂-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff,

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus;

C) Chloracetanilid-Herbizide wie

- 25 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),
 N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor),

D) Thiocarbamate wie

- 30 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

E) Cyclohexandion-Derivate wie

- Methyl-3-(1-allyloxyimino)butyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (Alloxydim);
 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Sethoxydim),
 35 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthio)propyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-2-ethylthio)propyl-3-hydroxy-cyclohex-2-enon (Clethodim),
 2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol,
 2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim) oder
 40 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Tralkoxydim);
 F) 2-Carboxyphenyl- oder 2-Carboxyheteroaryl-imidazolinone, deren Salze und Ester (z.B. Alkylester),
 z.B. die Mischung von 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester
 und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäuremethylester
 (Imazamethabenz),
 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
 45 (Imazethapyr), deren Ester und Salze (z. B. NH₄-Salz), 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-
 chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin), deren Ester und Salze (z.B. NH₄-salz) und rac-2-[4,5-dihydro-4-
 methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-methyl-3-pyridin-carbonsäure (Imazethamethapyr),
 deren Ester und Salze.

Die obengenannten Herbizide der Gruppe A bis F sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in
 50 "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9. Auflage 1991 oder 8. Auflage 1987 oder in
 "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA
 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990
 beschrieben. Imazethamethapyr ist aus Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430-438 bekannt.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder
 55 im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsver-
 hältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1:10
 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom
 Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden

Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel I ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffen und/oder Imidazolinone festzustellen. Herbizide der genannten Strukturklassen hemmen primär das Schlüsselenzym Acetolactatsynthase (ALS) in den Pflanzen und sind bezüglich des Wirkungsmechanismus daher zumindest partiell verwandt. Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel I je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und sind in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel I und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispersierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel,

z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid Kondensationsprodukte (z.B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel I (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel I und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylethyltaurinsäures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stößmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 8 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (^RTriton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

- 10 " ligninsulfonsaures Calcium,
- 5 " Natriumlaurylsulfat,
- 3 " Polyvinylalkohol und
- 7 " Kaolin

mischt, auf einer Stößmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

- 5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
- 2 " oleoymethyltaurinsaures Natrium,
- 1 " Polyvinylalkohol,
- 17 " Calciumcarbonat und
- 50 " Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

5-Chlorchinolin-8-oxyessigsäure-1-isopropylidenaminoxy-2-propylester (Beispiel 33 in Tabelle 1)

4,75 g (0,02 mol) 5-Chlorchinolin-8-oxyessigsäure werden in 50 ml THF suspendiert und 3,2 g (0,02 mol) N,N'-Carbonyldiimidazol hinzugefügt und die Suspension auf 50 °C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung aus 2,62 g (0,02 mol) 1-Isopropylidenamino-oxy-2-propanol und 50 mg Natrium in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) hinzu und erwärmt zum Rückfluß. Nach der Umsetzung wird das THF unter reduziertem Druck abgezogen, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und die Lösung mit 5 % NaOH und NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, eingeeengt und der Rückstand aus Heptan umkristallisiert. Man erhält 3,6 g (45,6 % d. Th.) 5-Chlorchinolin-8-oxyessigsäure-1-isopropylidenaminoxy-2-propylester vom Schmp. 102 °C.

5-Chlorchinolin-8-oxyessigsäure-3-(allyloxy)propylester (Bsp. 19 in Tabelle 1)

3,78 g (0,021 mol) 5-Chlor-8-hydroxychinolin und 2,91 g (0,021 mol) Kallumcarbonat werden in 100 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) für 30 min auf 60 °C erwärmt. Man läßt wieder auf Raumtemperatur abkühlen und tropft dann 5,0 g (0,021 mol) Bromessigsäure-3-(allyloxy)propylester hinzu und erwärmt die Lösung anschließend für 4 h auf 90 °C. Das DMSO wird dann im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und die Lösung mit Wasser und 5 proz. Natriumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Heptan erhält man 5,4 g (76,3 % d. Th.) 5-Chlorchinolin-8-oxyessigsäure-3-(allyloxy)propylester vom Schmp. 69 °C.

5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure-2-(propargyloxy)ethylester (Bsp. 18 in Tabelle 1)

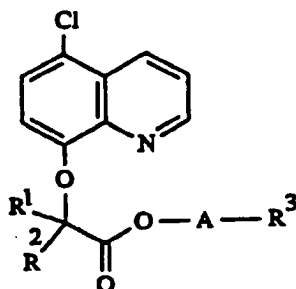
5,0 g (0,021 mol) 5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure werden in 70 ml Thionylchlorid eine Stunde lang auf 70 °C erwärmt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Zu dieser Suspension fügt man 2,10 g (0,021 mol) 2-Propargyloxyethanol hinzu, tropft dann 2,30 g (0,023 mol) Triethylamin hinzu und erhitzt 12 h zum Rückfluß. Anschließend wäscht man die Suspension mit je 70 ml 2 n HCl und 5 proz. Natronlauge, trocknet die org. Phase über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert. Man erhält so 1,1 g (16,3 % d. Th.) 5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure-2-(propargyloxy)ethylester vom Schmp. 53 °C.

5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure-2-allyloxy-1-methylethylester (Bsp. 24 in Tabelle 1)

5,0 g (0,021 mol) 5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure und 2,44 g (0,021 mol) 2-Allyloxy-1-methylethanol werden in einem Gemisch aus 40 ml Dichlormethan und 40 ml Dimethylformamid suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 4,78 g (0,023 mol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Dichlormethan gelöst hinzugegotropft und dann 200 mg 3-(N,N-Dimethylamino)-pyridin hinzugegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit 50 ml Dichlormethan nach. Das Filtrat wird mit 100 ml 0,5 n HCl, mit 100 ml Kaliumhydrogencarbonatlösung und 3 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man 5,1 g (72,4 % d. Th.) 5-Chlorchinolin-8-oxycarbonsäure-2-allyloxy-1-methylethylester vom Schmelzpunkt 59 °C.

In den folgenden Tabellen 1a und 1b sind die obengenannten Herstellungsbeispiele mit weiteren Beispielen für Verbindungen der Formel I aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt werden.

Tabelle 1



Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
1	H	H	CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	79
2	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(n.C ₄ H ₉) ₂	
3	H	H	CH-CH ₂ -O-N=C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	46
4	H	H	CH-CH ₂ -O-N=C $\begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \nwarrow \text{n.C}_3\text{H}_{11} \end{matrix}$ C ₂ H ₅	Harz
5	H	H	CH ₂ -C≡C-Si(CH ₃) ₃	122

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
5 6	CH ₃	H	CH ₂ -C≡C-Si(CH ₃) ₃	95
7	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	72
10 8	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Oel
15 9	H	H	C(CH ₃) ₂ -C≡C-Si(CH ₃) ₃	75
20 10	CH ₃	H	C(CH ₃) ₂ -C≡C-Si(CH ₃) ₃	Oel
25 11	H	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	85
12	H	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C≡CH	
30 13	H	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	
14	CH ₃	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	
15	CH ₃	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C≡CH	
35 16	CH ₃	H	CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	
17	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
40 18	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	53
19	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	69

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
5 20	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	73
21	H	H	$(\text{CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	61
10 22	H	H	$(\text{CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	
23	H	H	$(\text{CH}_2)_5\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	63
15 24	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	59
20 25	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	
25 26	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C=CH}_2 \end{array}$	66
30 27	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C=CH}_2 \end{array}$	
28	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Si(CH}_3)_3$	56
35 29	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-N= } \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	93
40 30	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-N= } \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58
45 31	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-N= } \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cyclopentyl} \\ \diagdown \end{array}$	79

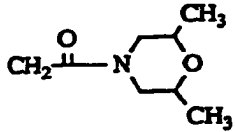
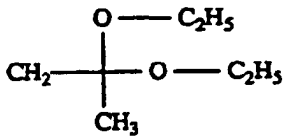
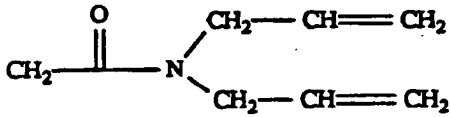
Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
32	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_{11}$	83
33	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	102
34	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}_5\text{H}_9$	87
35	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_{11}$	
36	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	81
37	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	81
38	H	H	$\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	
39	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	76

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
40	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}_7\text{H}_{13} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	64
41	H	H	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}_7\text{H}_{13}$	87
42	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}_7\text{H}_{13} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Oel
43	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}_5\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	
44	H	H	$\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}_5\text{H}_9$	
45	H	H	$\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_{11}$	
46	H	H	$\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}_7\text{H}_{13}$	
47	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}_5\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
5 48	H	H	<chem>CH2CH2O-CO-c1ccccc1</chem>	126
10 49	H	H	<chem>CH2CH2N=C(C)C</chem>	
15 50	H	H	<chem>CH2C(=NOC)C</chem>	90
20 51	H	H	<chem>CH2C(=O)NCH2CH=CH2</chem>	
25 52	H	H	<chem>CH2C(=O)SCH2CH=CH2</chem>	
30 53	H	H	<chem>CH2C(=NCC)C</chem>	
35 54	H	H	<chem>CH2C(=NO)C</chem>	
40 55	H	H	<chem>CH2C(=O)N1CCOCC1</chem>	


50

55






Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp.[°C]
5 56	H	H		
10 57	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-C(=O)-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	
15 58	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	
20 59	H	H		
25 60	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_5$	
30 61	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$	
35 62	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2$	
40 63	H	H		

60

55

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
64	H	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CHCH ₃	Wachs
65	CH ₃	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CHCH ₃	Öl
66	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	Öl
67	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
68	CH ₃	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CH ₂	Öl
69	H	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CH ₂	53
70	H	H	CH ₂ -C=C-CH ₂ -O-CO-CH ₃	116
71	CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	Öl
72	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	43
73	CH ₃	H	(CH ₂) ₄ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
74	H	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-O-CO-CH ₃	Öl
75	H	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-O-CO-t-C ₄ H ₉	Öl
76	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	83
77	H	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CH ₂	Öl
78	H	H	CH ₂ -CH ₂ -N= 	155
79	H	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -OCH ₂ C=CH	Öl
80	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-t-C ₄ H ₉	38
81	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃)C ₂ H ₅	68
82	H	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	Öl
83	H	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	Öl
84	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	87
85	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CO-CH ₃	73
86	H	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CF ₃	117
87	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	47
88	H	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-N=C(C ₂ H ₅)n-C ₆ H ₁₁	Harz
89	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₃	133
90	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₂ -CH ₃	105
91	H	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₂ -CH ₃	119

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
92	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(n-C ₄ H ₉) C ₂ H ₅	
93	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂	67
94	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH-O-C(CH ₃) ₂ -CH ₃ CH-O-C(CH ₃) ₂ -CH ₃	38
95	CH ₃	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₂ -CH=CH ₂	Öl
96	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=N-OH	84
97	H	H	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	Öl
98	H	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	122
99	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=N-O-CO-CH ₃	85
100	H	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-O-CO-CH ₂ -O-CH ₃	92
101	H	H	(CH ₃) ₂ CHOCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	39
102	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CO-CH ₃	75
103	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	
104	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -CH ₃	55
105	H	CH ₃	CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
106	CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
107	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
108	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CF ₃	
109	CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CO-CH ₃	
110	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	
111	CH ₃	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	
112	CH ₃	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
113	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃)C ₂ H ₅	
114	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-t-C ₄ H ₉	
115	CH ₃	H	CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
116	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -N=C ₆ H ₁₁	
117	CH ₃	H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-O-CH ₂ -CH=CH ₂	

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
118	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	
119	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -O-CH ₃	
120	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ — $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{=N-O-CO-CH}_3}}$	
121	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	
122	CH ₃	H	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	
123	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ — $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{=N-OH}}}$	
124	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH=CH ₂	
125	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C≡CH	
126	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH=CH ₂	
127	CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C≡CH	
128	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	
129	H	H	 O-CH ₂ -CH=CH ₂	
130	H	H	 O-CH ₂ -C≡CH	
131	CH ₃	H	 O-CH ₂ -CH=CH ₂	
132	CH ₃	H	 O-CH ₂ -CH=CH ₂	
133	H	H	 O-N=C(CH ₃) ₂	
134	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -p-C ₆ H ₄ -Br	
135	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -p-C ₆ H ₄ -NO ₂	
136	H	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -m-C ₆ H ₄ -CH ₃	
137	H	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-O-CH ₂ -p-C ₆ H ₄ -CF ₃	
138	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -p-C ₆ H ₄ -O-CHF ₂	
139	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
140	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{O-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	
141	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C-O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	
142	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-Cl}$	
143	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-2,4-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	
144	H	H	$\text{CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	
145	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-N(CH}_3)_2$	
146	H	H	$\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	
147	H	H	$\text{CH(CH}_3\text{)-CO-NH-n-C}_4\text{H}_9$	
148	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	
149	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=S)-CH}_3$	
150	H	H	$\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	
151	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CO-N(CH}_3)_2$	
152	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	
153	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-Cl}$	
154	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	
155	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	
156	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	
157	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-OCHF}_2$	
158	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-N=C(CH}_3)_2$	
159	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	
160	H	H	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	
161	H	H	$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_5$	
162	H	H	$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_3$	
163	H	H	$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2\text{-OCH}_3$	
164	H	H	$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-O-N=C(CH}_3)_2$	
165	H	H	$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	

10

15

20

25

-30-

35

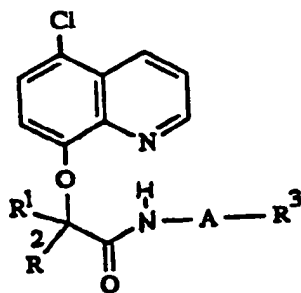
45

48




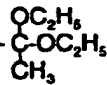

54


Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
194	H	CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
195	H	CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂ -NH-CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	
196	H	CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂ -O-CO-CH ₃	
197	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-t-C ₄ H ₉	82
198	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -CH ₃	76
199	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	113
200	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	61
201	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -Cl	90
202	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CF ₃	103
203	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-cyclo-C ₃ H ₅	72

Tabelle 1b



Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
204	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	106
205	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-t-C ₄ H ₉	96
206	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH=C(CH ₃) ₂	Öl
207	H	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C ₂ H ₅	164
208	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₃	81
209	H	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
210	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	
211	H	H	CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH=CH ₂	
212	H	H	CH ₂ -CO-O-CH ₂ -C≡CH	
213	H	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-O-CH ₂ -CH=CH ₂	
214	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
215	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
216	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
217	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
218	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
219	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
220	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	
221	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
222	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
223	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
224	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	
225	H	H	CH ₂ -CH ₂ -N= 	
226	H	H	 -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
227	H	H	 -O-CH ₂ -C≡CH	
228	H	H	CH ₂ -CH ₂ - 	
229	H	H	CH ₂ -CH ₂ - 	
230	H	H	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C≡CH	
231	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CH-p-C ₆ H ₄ -NO ₂	
232	H	H	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₂ -O-CH ₃	
233	H	H	CH ₂ -CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	
234	H	H	CH(CH ₃)-CO-NH-C ₆ H ₅	
235	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	
236	H	H	CH ₂ -C≡C-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	
237	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₃	
238	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	
239	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C≡CH	
240	H	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
241	H	CH ₃	CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH=CH ₂	
242	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
243	H	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃)-O-CH ₂ -CH=CH ₂	
244	H	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
245	H	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-CO-CH ₃	
246	H	CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -NH-CO-C ₆ H ₅	

Beispiel	R ¹	R ²	A-R ³	Smp. [°C]
247	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -N= 	
248	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	
249	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{OH}$	
250	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-C \equiv CH	
251	H	CH ₃	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -NH-CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	
252	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-CF ₃	
253	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	
254	H	CH ₃	CH ₂ -C \equiv C-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
255	H	CH ₃	CH ₂ -C \equiv C-CH ₂ -NH-CO-CH ₃	
256	H	CH ₃	CH ₂ -C \equiv C-CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	
257	H	CH ₃	CH ₂ -C \equiv C-CH ₂ -CS-CH ₃	
258	H	CH ₃	CH ₂ -C \equiv C-CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	
259	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C \equiv CH	
260	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
261	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	
262	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	
263	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	
264	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH=CH ₂	
265	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -C \equiv CH	
266	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CO-CH ₂ -O-CH ₃	Öl
267	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CO-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	81
268	H	H	CH ₂ CH ₂ -NH-CO-NH-C ₆ H ₅	158

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3-4 Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und den getesteten Herbiziden im Nachauflaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstums-
hemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

EP 0 492 366 A2

Die Ergebnisse aus Tabelle 2 veranschaulichen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden an Kulturpflanzen effektiv reduzieren können.

Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, geringere Schäden völlig aufgehoben.

- 5 Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Pflanzenart	Wachsstadium	Wuchshöhe (cm)
10 TRAE - Triticum aestivum (Sommer)	13 - 21	23 - 25
HOVU - Hordeum vulgare (Sommer)	13 - 21	30 - 32
TRDU - Triticum durum	21 - 22	18 - 20
ALMY - Alopecurus myosuroides	21 - 22	12 - 14

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Wirkstoff(e)	Dosis kg AS/ha		% Schädigung an			
			TRAE	HOVU	TRDU	ALMY
H	0,8		0	100	93	-
	0,4		0	100	50	-
	0,2		0	100	40	-
	0,1		0	99	20	70
	0,05		-	-	-	10
	0,025		-	-	-	0
H + 39	0,8	+0,2	0	10	0	-
	0,4	+0,1	0	10	0	-
	0,2	+0,05	0	10	0	-
	0,1	+0,025	0	10	0	95
	0,5	+0,012	-	-	-	93
	0,025	+0,006	-	-	-	85
H + 19	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	97
	0,05	+0,012	-	-	-	85
	0,025	+0,006	-	-	-	30
H + 11	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,05	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	95
	0,05	+0,012	-	-	-	95
	0,025	+0,006	-	-	-	60

Wirkstoff(e)	Dosis kg AS/ha		% Schädigung an			
			TRAE	HOVU	TRDU	ALMY
H + 20	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	95
	0,05	+0,012	-	-	-	93
	0,025	+0,006	-	-	-	70
H + 28	0,8	+0,2	0	10	35	-
	0,4	+0,1	0	10	40	-
	0,2	+0,05	0	0	10	-
	0,1	+0,025	0	0	0	85
	0,05	+0,012	-	-	-	85
	0,025	+0,006	-	-	-	70
H + 24	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	99
	0,05	+0,012	-	-	-	95
	0,025	+0,006	-	-	-	80
H + 23	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	93
	0,05	+0,012	-	-	-	93
	0,025	+0,006	-	-	-	55

Wirkstoff(e)	Dosis kg AS/ha		% Schädigung an			
			TRAE	HOVU	TRDU	ALMY
H + 21	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	95
	0,05	+0,012	-	-	-	93
	0,025	+0,006	-	-	-	45
H + 29	0,8	+0,2	0	0	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	98
	0,05	+0,012	-	-	-	90
	0,025	+0,006	-	-	-	90
H + 18	0,8	+0,2	0	10	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	98
	0,05	+0,012	-	-	-	90
	0,025	+0,006	-	-	-	60
H + 22	0,8	+0,2	0	5	5	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	-
H + 98	0,8	+0,2	0	10	0	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	-

EP 0 492 366 A2

Wirkstoff(e)	Dosis kg AS/ha		% Schädigung an			
			TRAE	HOVU	TRDU	ALMY
H + 99	0,8	+0,2	0	10	10	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
H + 100	0,8	+0,2	0	0	5	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
H + 96	0,8	+0,2	0	10	5	-
	0,4	+0,1	0	0	0	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
H + 201	0,8	+0,2	0	10	15	-
	0,4	+0,1	0	10	5	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
H + Vergleichs- beispiel aus EP 191 736	0,8	+0,2	0	0	35	-
	0,4	+0,1	0	0	10	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	95
	0,05	+0,012	-	-	-	90
	0,025	+0,006	-	-	-	25
H + Vergleichs- beispiel aus EP 94 349	0,8	+0,2	0	0	5	-
	0,4	+0,1	0	0	5	-
	0,2	+0,05	0	0	0	-
	0,1	+0,025	0	0	0	95
	0,05	+0,012	-	-	-	95
	0,024	+0,006	-	-	-	35

Abkürzungen zu Tabelle 2:

AS = Aktive Substanz (bezogen auf reinen Wirkstoff)

- = nicht geprüft

H = 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester

6 (Zahl) = Antidot mit gleicher Zahl (oder Nummer) aus Tabellen 1a bzw. 1b

Vergleichsbeispiel aus EP-191 736 entspricht Formel I, worin $R^1 = R^2 = H$ bedeutet

und $X-A-R^3$ durch 2-Phenoxyethoxy ersetzt ist

10 Vergleichsbeispiel aus EP-94 349 entspricht Formel I, worin $R^1 = R^2 = H$ bedeutet und

$2X-A-R^3$ durch Ethoxy ersetzt ist.

15

Beispiel 2

Die Maispflanzen, Unkräuter und Ungräser wurden im Freiland oder im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4- bis 5-Blattstadium herangezogen und nacheinander mit Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I im Nachaufverfahren behandelt. Die Wirkstoffe wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstums-
20 hemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten
25 Kontrollen.

Die Ergebnisse zeigen (siehe z. B. Tabelle 3), daß die erfindungsgemäßen eingesetzten Verbindungen der Formel I starke Herbizidschäden an den Maispflanzen effektiv reduzieren können. Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und Verbindungen der
30 Formel I eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Mais.

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Wirkstoff(e)	Dosis [kg AS/ha]	% Schädigung am Mais
SH1	50	90
	25	75
	12	35
SH1 + 1	50 + 50	10
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 11	50 + 50	5
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 21	50 + 50	10
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 24	50 + 50	5
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 17	50 + 50	0
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 50	50 + 50	10
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 70	50 + 50	10
	25 + 25	0
	12 + 12	0
SH1 + 84	50 + 50	5
	25 + 25	0

EP 0 492 366 A2

Wirkstoff(e)	Dosis [kg AS/ha]	% Schädigung am Mais
SH1 + 86	50 + 50	15
	25 + 25	0
SH1 + 87	50 + 50	20
	25 + 25	0
SH1 + 95	50 + 50	15
	25 + 25	0
SH1 + 96	50 + 50	5
	25 + 25	0
SH1 + 98	50 + 50	5
	25 + 25	0
SH1 + 99	50 + 50	10
	25 + 25	0
SH1 + 100	50 + 50	10
	25 + 25	0
SH1 + 201	50 + 50	15
	25 + 25	0
SH1 + 204	50 + 50	5
	25 + 25	0
SH1 + 207	50 + 50	15
	25 + 25	0
IM1	200	60
	100	30
	50	20

Wirkstoff(e)	Dosis [kg AS/ha]	% Schädigung am Mais
IM1 + 24	200 + 200	5
	100 + 100	0
	50 + 50	0
IM1 + 96	200 + 200	5
	100 + 100	0
	50 + 50	0
IM1 + 95	200 + 200	10
	100 + 100	0
	50 + 50	0
IM2	100	40
	50	25
IM2 + 21	100 + 100	0
	50 + 50	0
IM2 + 24	100 + 100	0
	50 + 50	0
IM2 + 96	100 + 100	10
	50 + 50	0

Abkürzungen zu Tabelle 3:

AS = Aktive Substanz (bezogen auf reinen Wirkstoff)

SH1 = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methyl-N-methylsulfonyl-amino)-2-pyridyl-sulfonyl]-harnstoff

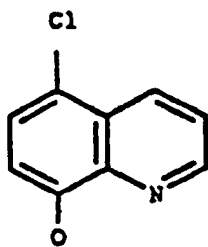
IM1 = 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure-ammoniumsalz (Imazethapyr-ammonium)

IM2 = rac-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-methyl-3-pyridin-carbonsäure (Imazethamethapyr)

(Zahl) = Antidot mit gleicher Zahl (oder Nummer) aus Tabellen 1a bzw. 1b

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I,



(I)

worin

R¹, R²

unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, und

X

ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder NR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

A

(C₁-C₆)-Alkylen, (C₄-C₈)-Alkenylen, (C₄-C₈)-Alkinylen, (C₃-C₈)-Cycloalkylen oder (C₃-C₈)-Cycloalkenylen,

R³

(C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵ R⁶ R⁷ Si-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-O-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₆)-Alkinyloxycarbonyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- bzw. mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵ R⁶ C = N-O-CO-, R⁵ R⁶ C = N-O-, R⁵ R⁶ N-O-, R⁵ R⁶ C = N-, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₆)-Alkynylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl, ein Rest der Formel R⁸ O-CH(OR⁹)- oder R⁸ O-CH(OR⁹)-(CH₂)ₙ-O-, worin n 0,1 oder 2 bedeutet, oder ein Alkoxy-Rest der Formel R⁸ O-CHR¹⁰-CH(OR⁹)-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonyloxy, worin Alkyl unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkynylcarbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkynylcarbonylamino, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₄)-alkylcarbonylamino, wobei Phenyl in den letztgenannten drei Resten jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, Aminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Dialkylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkynylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonylamino, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonylamino oder (C₁-C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylthio oder (C₃-C₆)-Alkynylthio,

R⁵, R⁶, R⁷

unabhängig voneinander H, (C₁-C₄)-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, der unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist,

R⁸, R⁹

unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder R⁸ und R⁹ zusammen eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkylenbrücke und

R¹⁰

Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl

bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R³

(C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, Phenyl-(C₁-C₂)-alkoxy, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkyl und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert ist, R⁵ R⁶ R⁷ Si-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-O-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-(C₁-C₂)-alkoxy, (C₃-C₄)-Alkenyloxycarbonyl, (C₃-C₄)-Alkinyloxycarbonyl, Phenyl-(C₁-C₂)-alkoxycarbonyl, worin der Phenylring unsubstituiert oder ein- bzw. mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkyl oder (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert ist,

$R^5 R^6 C = N-O-CO-$, $R^5 R^6 C = N-O-$, $R^5 R^6 N-O-$, $R^5 R^6 C = N-$, (C_2-C_4) -Alkenylcarbonyl, (C_2-C_4) -Alkylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl, $R^8 O-CH(OR^9)-(C_1-C_5)$ -alkyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyloxy, (C₃-C₄)-Alkenylcarbonyloxy, (C₃-C₄)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₄)-Alkylcarbonylamino, (C₃-C₄)-Alkenylcarbonylamino, (C₃-C₄)-Alkylcarbonylamino, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₂)-alkylcarbonylamino, wobei Phenyl in den drei letztgenannten Resten gegebenenfalls substituiert ist, (C₁-C₄)-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₄)-alkylaminocarbonyl, (C₃-C₄)-Alkenylaminocarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₄)-Alkenylthio, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonylamino, (C₁-C₄)-Alkylaminocarbonylaminoo oder ein Rest der Formel $-O-CH_2-CH(OR')-CH_2-OR'$, worin die R' zusammen für die divalente Gruppe CH_2 , $CHCH_3$ oder $C(CH_3)_2$ stehen,

R^5, R^6, R^7 unabhängig voneinander H oder (C₁-C₂)-Alkyl oder R^5 und R^6 zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen und

R^8, R^9 unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl,

bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R^3 (C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, Benzoyloxy, Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Trimethylsilylmethoxy, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₃-C₄)-Alkinyloxy-carbonyl oder $R^5 R^6 C = N-O-$, wobei R^5 und R^6 in dem letztgenannten Rest unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl oder zusammen mit dem verbindenden C-Atom Cyclopentyliden oder Cyclohexyliden bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 5-Chlor-8-hydroxychinolin mit einem Alkancarbonsäurederivat der Formel II,



worin

Y eine Abgangsgruppe, wie z.B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl, bedeutet und

R^1, R^2, R^3 X und A wie bei der genannten Formel I definiert sind, oder

b) 5-Chlorchinolin-8-oxy-alkancarbonsäuren der Formel I, worin $-X-A-R^3$ durch Hydroxy ersetzt ist, mit Alkoholen, Mercaptanen oder Aminen der Formel



wobei X, A und R^3 wie bei Formel I definiert sind, umgesetzt.

5. Pflanzenschutzende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

6. Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Herbizide und ein oder mehrere Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 enthalten.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide aus der Gruppe Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxyalkancarbonsäurederivate, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone und Sulfonylharnstoffe sind.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel I (Safener) und Herbizide im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 enthalten sind.

9. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch

EP 0 492 366 A2

gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I (Safener) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

- 5 10. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Reduzierung von phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden an Kulturpflanzen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 492 366 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91121622.4

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 215/28, A01N 25/32, C07F 7/18**

(22) Anmeldetag: 17.12.91

(30) Priorität: 21.12.90 DE 4041121

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 25.11.92 Patentblatt 92/48(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: **Schütze, Rainer, Dr.**
Am Flachsland 54
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: **Löher, Heinz-Josef, Dr.**
Ahornweg 14
W-6237 Liederbach(DE)
Erfinder: **Ziemer, Frank, Dr.**
Gerlachstrasse 30
W-6230 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**
Doerner Strasse 53d
W-6450 Hanau(DE)
Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**
Eichenweg 26
W-6239 Eppstein/Taunus(DE)(54) **Neue 5-Chlorchinoln-8-oxyalkancarbonsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Antidots von Herbiziden.**

(57) Die Erfindung betrifft Herbizid-Safener der in Anspruch 1 gezeigten Formel I, worin R¹, R² H oder (C₁-C₄)-Alkyl, X O oder S oder NR⁴, wobei R⁴ H, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, A (C₁-C₆)-Alkyl, (C₄-C₈)-Alkenyl, (C₄-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl oder (C₃-C₈)-Cycloalkenyl, R³ (C₃-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, R⁵ R⁶ R⁷ Si-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-O-, R⁵ R⁶ R⁷ Si-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₃-C₆)-Alkinyloxy-carbonyl, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy-carbonyl, R⁵ R⁶ C = N-O-CO-, R⁵ R⁶ C = N-O-, R⁵ R⁶ N-O-, R⁵ R⁶ C = N-, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyl, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkylimino]-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl, ein Rest der Formel R⁸ O-CH(OR⁹)- oder R⁸ O-CH(OR⁹)-(CH₂)_n-O-, worin n 0,1 oder 2 bedeutet, oder ein Alkoxy-Rest der Formel R⁸ O-CH(R¹⁰)-CH(OR⁹)-(C₁-C₄)-alkoxy, (subst.) (C₁-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkylcarbonylamino, (subst.) Phenylcarbonyloxy, (subst.) Phenylcarbonylamino, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkylcarbonylamino, Aminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Dialkylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonylamino oder (C₁-C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylthio, (C₃-C₆)-Alkylthio, R⁵, R⁶, R⁷ H, (C₁-C₄)-Alkyl oder (subst.) Phenyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen (subst.) Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, R⁸, R⁹ (C₁-C₄)-Alkyl oder R⁸ und R⁹ zusammen eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkylbrücke und R¹⁰ H oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten.

loxy, (C₂-C₆)-Alkylcarbonyloxy, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkenylcarbonylamino, (C₂-C₆)-Alkylcarbonylamino, (subst.) Phenylcarbonyloxy, (subst.) Phenylcarbonylamino, (subst.) Phenyl-(C₁-C₄)-alkylcarbonylamino, Aminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Dialkylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylaminocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonylamino, (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonylamino oder (C₁-C₆)-Alkylthiocarbonyl, (C₃-C₆)-Alkenylthio, (C₃-C₆)-Alkylthio, R⁵, R⁶, R⁷ H, (C₁-C₄)-Alkyl oder (subst.) Phenyl oder R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N- bzw. C-Atom einen (subst.) Ring mit 3 bis 7 Ringatomen, R⁸, R⁹ (C₁-C₄)-Alkyl oder R⁸ und R⁹ zusammen eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkylbrücke und R¹⁰ H oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten.

EP 0 492 366 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 1622

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 258 184 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche; Tabelle 1 *	1-10	C07D215/28 C07D405/12 C07F7/18 A01N43/42 /(C07D405/12, 317:00, 215:00)
A,D	EP-A-0 191 736 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1-10	
A,D	EP-A-0 159 290 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche; Tabelle 1 *	1-10	
A	EP-A-0 138 773 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche; Tabelle 1 *	1-10	
A,D	EP-A-0 094 349 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25 SEPTEMBER 1992	
		Prüfer P. BOSMA	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentschriftstück, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPF FORM 1102 (04/82) (P.0401)